

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : <b>C03C 17/00, C09K 3/18</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/37374</b> (43) Date de publication internationale: 29 juin 2000 (29.06.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/03167</p> <p>(22) Date de dépôt international: 16 décembre 1999 (16.12.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/16115 21 décembre 1998 (21.12.98) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): JACQUIOD, Catherine [FR/FR]; 46, allée de la Pommeraie, F-91190 Gif sur Yvette (FR). BERQUIER, Jean-Marc [FR/FR]; 23, rue Flammarion, F-95170 Deuil la Barre (FR). TEYSSEDRE, Laurent [FR/FR]; 66, boulevard Vincent Auriol, F-75013 Paris (FR). AZZOPARDI, Marie-José [FR/FR]; 52, boulevard de la Libération, F-94300 Vincennes (FR).</p> <p>(74) Mandataires: LEBAS, Jean-Pierre etc.; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: GLAZING WITH FUNCTIONAL MESOPOROUS, IN PARTICULAR HYDROPHOBIC, COATING</p> <p>(54) Titre: VITRAGE A REVETEMENT MESOPOREUX FONCTIONNEL, NOTAMMENT HYDROPHOBE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a substrate coated with a mesoporous film, characterised in that the chemical, in particular hydrophobic/oil-repellent, molecules are bound to the mesoporous film. The invention also concerns a method for making such a substrate which consists in: contacting the substrate with a composition with organic functional groups and a precursor of the mesoporous material; the precursor precipitates around the functional groups and polymerises; then the functional groups are eliminated. Said method is characterised in that the chemical molecules, such as hydrophobic/oil-repellent molecules are then contacted with the mesoporous film. The invention further concerns a glazing for building or transportation vehicles comprising such a substrate.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Le substrat de l'invention est revêtu d'un film mésoporeux. Il est caractérisé en ce que des molécules chimiques, notamment hydrophobes/oléophobes sont liées au film mésoporeux. L'invention est également relative à un procédé pour fabriquer ce substrat, dans lequel: on met en contact le substrat avec une composition de groupes assembleurs organiques et d'un précurseur du matériau mésoporeux; le précurseur précipite autour des groupes assembleurs et polymérise, puis; les groupes assembleurs sont éliminés. Ce procédé se distingue par le fait que des molécules chimiques, telles qu'hydrophobes/oléophobes sont ensuite mises en contact avec le film mésoporeux. L'invention concerne également un vitrage pour bâtiment ou véhicule de transport qui comprend ce substrat.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brsil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

5           **VITRAGE A REVETEMENT MESOPOREUX FONCTIONNEL,**  
**NOTAMMENT HYDROPHOBE**

10           La présente invention concerne un substrat, notamment transparent, et doté de la propriété d'hydrophobie/oléophobie en vue d'obtenir certains effets anti-pluie/anti-salissures ou encore de la propriété d'hydrophilie/oléophilie, ou d'un caractère photocatalytique, associés respectivement à des effets anti-buée/anti-givre et également  
15 anti-salissures, ou d'autres propriétés : parfum... A cette fin, un tel substrat est, par exemple, muni d'un revêtement dans le cadre d'applications diverses, comme les vitrages pour véhicules de transport aéronautique, maritime, terrestre (ferroviaire, routier), pour le bâtiment (fenêtres), le mobilier urbain (panneau d'affichage, Abribus...) ou  
20 l'aménagement intérieur (panneau décoratif, ameublement, électroménager (porte de réfrigérateur, de four, vitrine..., plaque vitrocéramique), ustensiles de cuisine, mobilier sanitaire (lavabo, baignoire...), les matériaux de construction, etc.

          Le substrat est donc transparent ou non et constitué, en général, de  
25 verre, céramique, vitrocéramique, métal, matière plastique (poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), polyvinylbutyral (PVB), polycarbonate (PC) ou polyuréthane (PU), copolymère éthylène/acétate de vinyle (EVA) thermoplastique, poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), poly(téréphtalate de butylène) (PBT), copolymères  
30 polycarbonates/polyester, copolymère cyclooléfinique du type éthylène/norbornène ou éthylène/cyclopentadiène, les résines ionomères, par exemple un copolymère éthylène/acide (méth)acrylique neutralisé par une polyamine, les thermodurcissables ou thermoréticulables tels que polyuréthane, polyester insaturé (UPE), copolymère éthylène/acétate de

vinyle...) ou d'une combinaison de plusieurs de ces matériaux.

La propriété d'hydrophobie/oléophobie à laquelle il est fait référence vise le fait que des liquides polaires ou non polaires n'adhèrent pas sur le substrat en formant un film gênant. Un substrat présentant cette  
5 propriété aura une tendance faible ou quasi nulle à retenir les poussières ou salissures de toutes natures, traces de doigts, insectes, etc.

La présence d'eau et/ou de salissures entraîne un aspect inesthétique et, le cas échéant, une diminution de la transparence du substrat ainsi qu'une altération de la vision à travers celui-ci. Ces  
10 dernières sont particulièrement gênantes lorsque le substrat est un vitrage utilisé dans le domaine du transport.

La propriété d'hydrophobie/oléophobie - ou non-mouillabilité - d'un substrat consiste en ce que les angles de contact entre un liquide et ce substrat sont élevés, par exemple d'au moins 90° pour l'eau. Le liquide a  
15 alors tendance à s'écouler aisément, sous forme de gouttes, sur le substrat, par simple gravité si le substrat est incliné ou sous l'effet de forces aérodynamiques dans le cas d'un véhicule en mouvement. Des agents connus pour conférer cette propriété d'hydrophobie/oléophobie sont, par exemple, des alkylsilanes fluorés tels que décrits dans les  
20 demandes de brevets EP 0 492 417, EP 0 492 545 et EP 0 672 779.

Des agents hydrophobes/oléophobes courants sont, en particulier, des alkyl-trihalogéno- ou -trialkoxy-silanes dont le groupe alkyle comporte au moins une extrémité perfluorée, c'est-à-dire consistant en un groupement  $F_3C-(CF_2)_n$  dans lequel n est un nombre entier positif ou nul,  
25 comme décrits dans la demande de brevet EP 0 719 743.

Les agents hydrophobes/oléophobes sont appliqués de manière connue en solution selon des modes de dépôt classiques avec ou sans chauffage.

L'un des problèmes se posant avec le plus d'acuité dans le domaine  
30 de l'invention est celui de la durabilité du revêtement hydrophobe/oléophobe. Celle-ci est en effet affectée par l'érosion qui ne manque pas de se produire plus ou moins, par exemple au cours des opérations de nettoyage du substrat, périodiquement indispensables lorsque celui-ci est transparent, lorsqu'il s'agit de restaurer une vision

satisfaisante à travers le substrat. On cherche ainsi constamment à ralentir l'élimination progressive des revêtements hydrophobes/oléophobes de types précités qui se produit notamment sous l'action d'essuie-glaces, d'autant plus qu'une telle élimination peut, de  
5 surcroît, résulter d'une dégradation par le rayonnement ultraviolet.

Deux voies principales ont jusqu'à présent été explorées pour augmenter la durabilité des revêtements en limitant les effets de l'érosion. Ces deux voies consistent à augmenter l'adhésion des revêtements aux substrats.

10 Selon une première approche, la demande EP 0 484 746 préconise la préparation du substrat par un traitement préalable à l'aide d'un primaire du type tétrahalogéno- ou tétraalkoxy-silane.

La demande EP 0 497 189 A2 propose, conformément à une seconde approche, de créer au préalable à la surface du substrat des  
15 irrégularités de dimensions comprises, par exemple, entre 1 et 10 micromètres, soit par apport de particules, soit par diverses attaques telles que chimique ou sablage.

Il est précisé, d'autre part, que dans tous les cas la reformation d'un nouveau revêtement hydrophobe/oléophobe pour remédier à l'érosion du  
20 revêtement précédent ne pose pas de difficulté particulière ; elle peut être effectuée sur le revêtement ancien, une fois que celui-ci a été succinctement nettoyé. L'intérêt de retarder autant que possible cette opération demeure néanmoins évident.

Les inventeurs ont, à présent, mis en œuvre une technique  
25 différente apte à procurer une durabilité améliorée des revêtements hydrophobes/oléophobes de types cités ci-dessus.

A cet effet, l'invention a pour objet un substrat revêtu d'un film mésoporeux caractérisé en ce que des molécules chimiques (notamment hydrophobes/oléophobes) sont liées au film mésoporeux.

30 Au sens de l'invention, le terme « mésoporeux » fait référence à des pores de dimensions comprises entre 1,2 et 40 nm, en particulier entre 1,2 et 20 nm. Il a en effet été constaté non sans surprise que le greffage de molécules hydrophobes/oléophobes sur une couche mésoporeuse garantissait une persistance remarquable de la fonction

hydrophobe/oléophobe dans le temps, même dans des conditions d'érosion rigoureuses. Les performances excellentes développées ci-dessous sont supposées résulter de la conjonction de quatre caractéristiques au moins :

- 5 1) une bonne adhésion du revêtement mésoporeux au substrat ;
- 2) une bonne adhésion, favorisée par l'ancrage mécanique, des molécules hydrophobes/oléophobes au revêtement mésoporeux ;
- 3) une bonne résistance à l'abrasion du revêtement mésoporeux ; et
- 4) une libération et une mise en action des molécules
- 10 hydrophobes/oléophobes échelonnées dans le temps.

Le substrat peut être – mais n'est pas nécessairement – transparent et présenter, dans ce cas, d'excellentes propriétés optiques lui permettant de satisfaire aux normes en usage pour les vitrages.

Des molécules chimiques autres qu'hydrophobes/oléophobes  
15 peuvent également être liées au film mésoporeux afin de constituer des revêtements d'excellente durabilité.

Il s'agit notamment de molécules hydrophiles/oléophiles parmi lesquelles on peut citer, en tant que produit final ou précurseur, les polyacide (méth)acrylique tel quel ou au moins partiellement salifié au  
20 sodium, potassium, césium..., tensioactifs non ioniques, esters de cellulose tels qu'hydroxypropylcellulose, dérivés de chitosan et de chitine, polyméthacrylates, poly (alcools vinyliques) et poly (acétate de vinyle), polypyrrole, polyaniline, poly (acrylamide), poly (N,N- diméthylacrylamide), poly (N-isopropylacrylamide), poly (éthylène glycol), poly (propylène glycol),  
25 poly (oxyéthylène) à fonctions hydroxy ou méthoxy terminales, chlorhydrate de poly (allylamine), poly (saccharide), dextrans (ramifiés), pullulan (polysaccharide linéaire), poly (acide styrène carboxylique) et sel de celui-ci, poly (acide styrène sulfonique), poly (styrène sulfonate) de sodium, poly (vinyl butyral), poly (iodure de 2-vinyl-N-méthyl pyridinium),  
30 poly (iodure de 4-vinyl-N-méthyl pyridinium), poly (2-vinyl pyridine), poly (bromure de 2-vinyl pyridinium), poly (vinyl pyrrolidone), copolymères obtenus à partir de monomères de départ de différents polymères précités, et notamment copolymères séquencés, certains composés du titane tels que tétraisopropyle de titane ou tétraisobutyle de titane, éventuellement

stabilisé, par exemple par acétylacétionate, tétrachlorure de titane, ...

Peuvent également être liées au film mésoporeux des molécules anti-bactériennes, anti-fongiques, ou de parfum classiques...

Le processus de liaison au film mésoporeux comprend, selon les cas,  
5 une imprégnation et/ou une polymérisation in situ.

Le substrat est constitué, de préférence, d'un matériau verrier ou d'une matière plastique du type cité précédemment. Il peut consister en une feuille unique, un feuilleté formé de plusieurs feuilles assemblées ou bien être un objet massif dont la surface destinée à recevoir le revêtement  
10 mésoporeux est lisse, en général, mais non nécessairement plane.

Le matériau verrier dans lequel on est susceptible de former le substrat est un verre, une céramique ou une vitrocéramique. On emploie de préférence le verre, notamment le verre float de composition classique, éventuellement durci ou trempé, un borosilicate d'aluminium et de  
15 sodium ou toute autre composition. Dans ce cas, l'invention n'exclue nullement l'interposition, entre le verre et le film mésoporeux, ou du côté de la feuille de verre opposé de celui où se trouve le film mésoporeux, de couches fonctionnelles habituelles pour vitrages : empilements anti-reflet ou, au contraire, couches réfléchissantes, couches conductrices  
20 d'électricité, décoratives ou à propriétés thermiques telles que bas-émissives, etc.

De nombreux éléments chimiques peuvent être à la base du film mésoporeux : celui-ci comprend comme matériau constitutif essentiel au moins un composé de l'un au moins des éléments : Si, W, Sb, Ti, Zr, Ta, V,  
25 Pb, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn.

En référence à la description ci-dessus des molécules chimiques qui, conformément à l'invention, peuvent être liées au film mésoporeux et qui comprennent, en tant que molécules hydrophiles/oléophiles, certains composés du titane, il doit être observé que lorsque le film mésoporeux  
30 lui-même est à base de titane, notamment sous forme de dioxyde  $\text{TiO}_2$ , il présente également des propriétés d'hydrophilie/oléophilie (anti-buée/anti-givre), ainsi que l'aptitude à décomposer par voie photocatalytique les résidus organiques (propriété anti-salissures), et ceci en l'absence de liaison avec des molécules chimiques. Cependant, la

liaison à ce type de films mésoporeux de certains composés du titane est susceptible de procurer une augmentation plus ou moins importante de la durabilité des fonctions correspondantes mentionnées ci-dessus.

Selon une caractéristique avantageuse, le film mésoporeux présente un réseau périodique à l'échelle de domaines d'au moins 20 nm. En d'autres termes, le film mésoporeux comprend une multitude de motifs géométriques identiques caractérisés par une dimension d'au moins 20 nm, mais orientés de manière aléatoire. Cette dimension caractéristique correspond à une dimension de domaines cohérents de diffraction et peut être déduite de manière connue par la formule de Scherrer de la largeur du pic principal - indexé 100 - du diagramme de diffraction des rayons X. L'avantage de la périodicité à relativement grande échelle du réseau mésoporeux réside dans la possibilité d'orienter les domaines poreux - correspondant aux motifs élémentaires évoqués ci-dessus - de manière ordonnée, par exemple tous perpendiculaires au substrat ou tous parallèles au substrat, en vue, notamment dans ce dernier cas, d'obtenir des revêtements conducteurs d'électricité.

Conformément à une variante particulièrement intéressante de l'invention, le film mésoporeux est en effet conducteur d'électricité. Il est alors par exemple constitué d'oxydes métalliques sous-stoechiométriques et/ou dopés tels que décrits dans la demande FR 2 695 117.

Des exemples mentionnés dans cette demande en sont l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), l'oxyde de zinc dopé à l'indium ( $\text{ZnO}:\text{In}$ ), au fluor ( $\text{ZnO}:\text{F}$ ), à l'aluminium ( $\text{ZnO}:\text{Al}$ ) ou à l'étain ( $\text{ZnO}:\text{Sn}$ ) et l'oxyde d'étain dopé au fluor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ). En plus de leurs propriétés de conduction de l'électricité, ces matériaux sont décrits comme présentant des propriétés de réflexion dans l'infrarouge, notamment de basse-émissivité. Néanmoins, l'aptitude du film mésoporeux à conduire l'électricité vise principalement, dans le cadre de la présente demande, la fonction antistatique, c'est-à-dire la capacité de dissiper les charges électrostatiques et à en éviter l'accumulation localement et, dans une moindre mesure, la constitution de films chauffants, notamment pour le dégivrage et le désembuage de vitrages. Un autre matériau conducteur d'électricité, utilisable est l'oxyde d'étain dopé antimoine (pentavalent ou



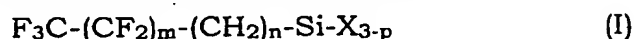
trévalent)  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ .

Dans le substrat de l'invention, l'épaisseur du film mésoporeux est avantageusement comprise entre 10 nm et 10  $\mu\text{m}$  et, particulièrement, entre 0,05 et 5  $\mu\text{m}$ .

5 Les molécules hydrophobes/oléophobes sont, de préférence, choisies dans le groupe constitué par :

a) les silicones, et

b) les composés répondant aux formules :



10

$\text{R}_p$

et



(II)

dans lesquelles :

- $m = 0$  à 15 ;
- $n = 1$  à 5 ;
- 15 •  $p = 0, 1$  ou 2 ;
- R est un groupe alkyle linéaire ou ramifié ou un atome d'hydrogène ;
- X est un groupe hydrolysable tel qu'un groupe halogéno, alkoxy, acétoxy, acyloxy, amino, NCO ;
- $p' = 0, 1, 2$  ou 3.

20 Un composé courant répondant à la formule (II) est l'octadécyltrichlorosilane.

En tant que silicones peuvent être mentionnés les polydialkylsiloxanes. Par ailleurs, des composés répondant à la formule (I) ont déjà été décrits dans la demande EP 0 799 873 A1 par exemple.

25 D'autre part, l'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un substrat tel que décrit ci-dessus, dans lequel :

- le substrat est mis en contact avec une composition de groupes assembleurs organiques et d'au moins un précurseur du matériau constituant le film mésoporeux,
- 30 • le précurseur précipite autour des groupes assembleurs organiques et ses molécules croissent, puis
- les groupes assembleurs organiques sont éliminés, par exemple par calcination ou extraction à l'éthanol acidifié.

Selon l'invention, ce procédé se caractérise par le fait que des molécules chimiques, telles qu'hydrophobes/oléophobes sont ensuite mises en contact sous forme d'une solution ou d'un gaz les contenant, avec le film mésoporeux.

5 Ce procédé est remarquable en ce qu'il permet une obtention aisée de pores de dimensions sensiblement monodisperses, comprises entre 1,2 et 40 nm. L'ajustement de cette dimension peut être obtenu par un choix approprié des groupes assembleurs organiques, c'est-à-dire par exemple de la longueur plus ou moins importante des chaînes carbonées les  
10 constituant. La durabilité de la fonction hydrophobe/oléophobe du substrat, résultant de la mise en contact de molécules hydrophobes/oléophobes avec le film mésoporeux formé comme il vient d'être indiqué, est excellente.

Selon la nature de la surface destinée à être revêtue du film  
15 mésoporeux, il peut être recommandé, voire nécessaire, d'interposer une couche de primaire afin de favoriser l'adhésion du film mésoporeux à son support et/ou d'obtenir simplement une qualité suffisante de cette adhésion. A cette fin, on dépose sur le substrat, préalablement à sa mise en contact avec la composition contenant le précurseur du matériau  
20 mésoporeux, une couche de potentiel isoélectrique supérieur ou égal au pH de ladite composition.

Un mode de réalisation particulièrement favorable du procédé de l'invention consiste en ce que les groupes assembleurs organiques sont constitués de micelles de molécules tensioactives cationiques, le  
25 précurseur du matériau mésoporeux est un alkoxyde de silicium, et ils sont en solution et, éventuellement, sous forme hydrolysée.

De manière particulièrement avantageuse, le tensioactif cationique est le bromure de cetyltriméthylammonium, le précurseur du matériau mésoporeux est en solution sous sa forme résultant d'une hydrolyse en  
30 milieu acide:  $\text{Si}(\text{OH})_4$  et le rapport molaire tensioactif:Si est compris entre  $10^{-4}$  et 0,5. Cette combinaison constitue un ensemble de conditions optimales pour obtenir le film mésoporeux ; on suppose qu'elle a une influence favorable sur la géométrie micellaire, mais celle-ci repose sur des modifications énergétiques complexes non totalement comprises à l'heure

actuelle.

Cependant, l'un des atouts majeurs de la technique employée pour la mise en œuvre de l'invention réside dans la possibilité de faire varier la dimension des pores du film mésoporeux dans l'ensemble des valeurs indiquées précédemment par un choix judicieux des groupes assembleurs organiques. Pour ceux-ci peuvent ainsi être utilisés des tensioactifs anioniques, non ioniques, des molécules amphiphiles, par exemple des copolymères blocs...

Un autre objet de l'invention consiste en un vitrage pour bâtiment ou véhicule de transport dont une partie, au moins, de la surface transparente est constituée d'un substrat décrit précédemment.

L'exemple qui suit permettra de mieux comprendre l'invention.

#### EXEMPLE

Un film mésoporeux de silice conforme à l'invention est déposé sur trois échantillons de verre flotté silico-sodo-calcique.

Chaque échantillon est soigneusement nettoyé par :

- agitation en bain ultrasons 30 min dans une solution de détergent ;
- rinçage à l'eau ;
- agitation 15 min aux ultrasons dans de l'eau ultra-pure ; et
- séchage à l'azote.

Une fois le substrat nettoyé, on dépose sur la surface de chaque échantillon une couche de précipité d'alumine dont l'épaisseur, déterminée par microscopie à force atomique, est d'environ 5 nm.

Le protocole opératoire en est le suivant :

Une solution de KOH  $10^{-2}$  M est ajoutée à une solution contenant 150 ml de  $\text{KNO}_3$   $10^{-2}$  M et 60 ml de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$   $10^{-4}$  M, de manière à atteindre un pH de 6,5. Les substrats de verre sont alors déposés dans la solution sous agitation et laissés 15 min. Après rinçage dans une solution de  $\text{KNO}_3$   $10^{-2}$  M et séchage à l'azote, les échantillons sont mis en étuve à  $150^\circ\text{C}$  pendant une heure. Un rinçage à l'eau permet ensuite d'éliminer les cristaux de  $\text{KNO}_3$  éventuellement présents sur le substrat. (Le potentiel isoélectrique de l'alumine vaut 9 et est supérieur au pH de la composition de départ de la formation du film mésoporeux, déposée ultérieurement).

Il est alors procédé à la formation du film mésoporeux proprement dite, selon une technique sol-gel.

Un mélange de tétraéthoxysilane (TEOS), d'eau acidifiée par HCl à pH 2,5 et d'éthanol dans des proportions molaires respectives 1:10:6 est agité à température ambiante pendant 18 heures. L'éthanol est ensuite partiellement évaporé sous un vide de 1 mbar jusqu'à ce que la moitié du volume initial de la solution soit évaporée. On obtient une solution incolore et transparente principalement composée d'acide silicique ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) et d'eau.

Un tensioactif cationique est alors directement dissout dans la solution de TEOS préhydrolysé ainsi obtenue. Il s'agit du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), introduit en quantité telle que le rapport molaire  $r = \text{CTAB}:\text{Si}$  soit égal à 0,1. Compte tenu de sa nature amphiphile, le tensioactif forme des structures supramoléculaires ou micelles.

On nettoie chaque échantillon muni de sa couche d'alumine servant de primaire, par exposition de sa surface à une irradiation UV-C intense sous courant d'oxygène, ce qui a pour effet d'oxyder et d'éliminer les pollutions carbonées présentes.

Immédiatement après cette opération de nettoyage, on dépose le sol contenant le TEOS et le CTAB sur chaque échantillon par « spin coating ». Selon cette technique, l'échantillon est en rotation rapide pendant le dépôt ; cette opération de spin coating se caractérise par une accélération de 1500 tours/min/s, une vitesse de 2500 tours/min et un temps de rotation de 30 s.

Immédiatement après dépôt, les films sont chauffés quelques heures à 100°C.

Le CTAB est ensuite extrait du film de chaque échantillon par calcination en four tubulaire à 400°C sous air avec une montée de 10°C/h. Le film ainsi formé sur les trois échantillons est transparent, mésoporeux et son épaisseur, déterminée par microscope à force atomique en déplaçant la pointe sur la tranche de l'échantillon, est d'environ 1  $\mu\text{m}$ . Le réseau poreux correspond au volume laissé vacant par l'élimination des micelles de CTAB, compte tenu des contractions susceptibles de se produire au cours des opérations de chauffage/calcination entre autres.

Le diamètre moyen des pores est d'environ 3 nm.

Un premier échantillon est traité par voie gazeuse à pression réduite et à température ambiante avec  $C_{10}F_{17}H_4SiCl_3$ .

On évalue alors quantitativement le caractère hydrophobe de l'échantillon par mesure de l'angle de contact de l'eau initial ; celui-ci est de 105°.

On évalue ensuite la résistance à l'abrasion de la propriété hydrophobe/oléophobe en mesurant l'angle de contact de l'eau après 100 tours de test Taber (100 tours d'une meule CS 10F avec application d'une force de 500 g). Le résultat de 82° traduit une bonne résistance à l'abrasion.

Le deuxième et le troisième échantillons sont traités en deux temps. Tout d'abord, on greffe en voie gazeuse à 60°C du diéthylchlorosilane. Puis on fait réagir par hydrosilylation les Si-H des molécules de diéthylchlorosilane greffées avec des polydiméthylsiloxanes divinylterminés de masses molaires moyennes en nombre  $M_n$  de 2500, respectivement 12500, en présence de catalyseurs de Karstedt.

D'autre part, chacun des deux polydiméthylsiloxanes divinylterminés ( $M_n$  2500 et  $M_n$  12500) est greffé séparément sur un échantillon de verre flotté silico-sodo-calcique nu, c'est-à-dire exempt de revêtement mésoporeux. Le greffage est effectué comme indiqué précédemment.

On mesure à nouveau l'angle de contact de l'eau initial et après 100 tours de test Taber. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU

	Couche mésoporeuse		Verre nu	
	Angle initial	Après 100 t test Taber	Angle initial	Après 100 t test Taber
$M_n$ 2500	95°	71°	97°	45°
$M_n$ 12500	102°	78°	101°	49°

Il est clair que la présence de la couche mésoporeuse permet de préserver la propriété d'hydrophobie/oléophobie à un degré bien supérieur dans des conditions d'abrasion rigoureuses.

Ainsi, l'invention met-elle à disposition un substrat dont la transparence et la qualité optique lui permettent d'être employé dans des vitrages tels que pare-brise de véhicule automobile ou d'avion. Il est susceptible, en particulier, d'en constituer la surface extérieure, la durabilité excellente de son revêtement hydrophobé/oléophobe le désignant particulièrement à cet effet, notamment quand des essuie-glace, ou autres sources abrasives, sont utilisés.

REVENDICATIONS

1. Substrat revêtu d'un film mésoporeux, **caractérisé en ce que** des molécules chimiques sont liées au film mésoporeux.

2. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il est**  
5 constitué d'un matériau verrier ou d'une matière plastique.

3. Substrat selon la revendication 2, **caractérisé en ce qu'il est en**  
verre.

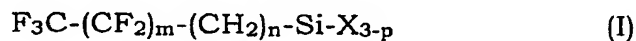
4. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le film  
mésoporeux est à base d'au moins un composé de l'un au moins des  
10 éléments : Si, W, Sb, Ti, Zr, Ta, V, Pb, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, In.

5. Substrat selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le film  
mésoporeux présente un réseau périodique à l'échelle de domaines d'au  
moins 20 nm.

6. Substrat selon la revendication 4 ou 5, **caractérisé en ce que** le  
15 film mésoporeux est conducteur d'électricité.

7. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé**  
**en ce que** lesdites molécules chimiques sont hydrophobes/oléophobes et  
choisies dans le groupe constitué par :

- c) les silicones, et  
20 d) les composés répondant aux formules :



$\text{R}_p$



dans lesquelles :

- 25 •  $m = 0$  à  $15$  ;  
•  $n = 1$  à  $5$  ;  
•  $p' = 0, 1$  ou  $2$  ;  
• R est un groupe alkyle linéaire ou ramifié ou un atome d'hydrogène ;  
• X est un groupe hydrolysable tel qu'un groupe halogéno, alkoxy,  
30 acétoxy, acyloxy, amino, NCO ;  
•  $p = 0, 1, 2$  ou  $3$ .

8. Procédé de fabrication d'un substrat selon la revendication 1  
comprenant :

- la mise en contact du substrat avec une composition de groupes assembleurs organiques et d'au moins un précurseur du matériau constituant le film mésoporeux,
- la précipitation du précurseur autour des groupes assembleurs organiques et la croissance des molécules du précurseur, puis
- l'élimination des groupes assembleurs organiques,

**caractérisé en ce que** des molécules chimiques, telles qu'hydrophobes/oléophobes sont ensuite mises en contact sous forme d'une solution ou d'un gaz les contenant, avec le film mésoporeux.

9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** préalablement à la mise en contact du substrat avec ladite composition, une couche de potentiel isoélectrique supérieur ou égal au pH de ladite composition est déposée sur le substrat.

10. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** les groupes assembleurs organiques sont constitués de micelles de molécules tensioactives cationiques, **en ce que** ledit précurseur est un alkoxyde de silicium **et en ce qu'ils** sont en solution et, éventuellement, sous forme hydrolysée.

11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le tensioactif cationique est le bromure de cetyltriméthylammonium, **en ce que** ledit précurseur est en solution sous sa forme résultant d'une hydrolyse en milieu acide :  $\text{Si(OH)}_4$ , **et en ce que** le rapport molaire tensioactif : Si est compris entre  $10^{-4}$  et 0,5.

12. Vitrage pour bâtiment ou véhicule de transport, dont une partie au moins de la surface transparente est constituée d'un substrat selon l'une des revendications 1 à 7.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/FR 99/03167

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C03C17/00 C09K3/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C03C C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GOJON C ET AL: "A comparison of immobilization sol-gel methods for an optical chemical hydrazine sensor" SENSORS AND ACTUATORS B, vol. 38, no. 1-3, 1 January 1997 (1997-01-01), page 154-162 XP004083686 ISSN: 0925-4005 page 154 -page 156	1-6,12
X	US 5 645 891 A (KIM ANTHONY Y. ET AL) 8 July 1997 (1997-07-08) column 1, line 10 -column 3, line 45 column 14, line 18 - line 35	1-6,8-12
Y	---	1-12
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 March 2000

Date of mailing of the international search report

29/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Van Bommel, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 99/03167

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FENG X ET AL: "Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports" SCIENCE; SCIENCE MAY 9 1997 AMERICAN ASSOC FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE, WASHINGTON, DC, USA, vol. 276, no. 5314, 9 May 1997 (1997-05-09), pages 923-926, XP002114376 page 923 page 925, right-hand column, paragraph 2 -----	1-12
A	US 5 112 676 A (GUIZARD CHRISTIAN G ET AL) 12 May 1992 (1992-05-12) the whole document -----	8-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/03167

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5645891 A	08-07-1997	NONE	
US 5112676 A	12-05-1992	FR 2621030 A	31-03-1989
		AT 88680 T	15-05-1993
		DE 3880664 A	03-06-1993
		EP 0332686 A	20-09-1989
		WO 8902869 A	06-04-1989
		JP 2501383 T	17-05-1990

BEST AVAILABLE COPY

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den. .e internationale No  
PCT/FR 99/03167

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C03C17/00 C09K3/18

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C03C C09K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GOJON C ET AL: "A comparison of immobilization sol-gel methods for an optical chemical hydrazine sensor" SENSORS AND ACTUATORS B, vol. 38, no. 1-3, 1 janvier 1997 (1997-01-01), page 154-162 XP004083686 ISSN: 0925-4005 page 154 -page 156	1-6,12
X	US 5 645 891 A (KIM ANTHONY Y ET AL) 8 juillet 1997 (1997-07-08) colonne 1, ligne 10 -colonne 3, ligne 45	1-6,8-12
Y	colonne 14, ligne 18 - ligne 35	1-12
	---	
	---/---	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 mars 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/03/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bommel, L

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Don Je Internationale No  
PCT/FR 99/03167

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FENG X ET AL: "Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports" SCIENCE; SCIENCE MAY 9 1997 AMERICAN ASSOC FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE, WASHINGTON, DC, USA, vol. 276, no. 5314, 9 mai 1997 (1997-05-09), pages 923-926, XP002114376 page 923 page 925, colonne de droite, alinéa 2	1-12
A	US 5 112 676 A (GUIZARD CHRISTIAN G ET AL) 12 mai 1992 (1992-05-12) le document en entier	8-11

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den . e Internationale No

PCT/FR 99/03167

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5645891 A	08-07-1997	AUCUN	
US 5112676 A	12-05-1992	FR 2621030 A	31-03-1989
		AT 88680 T	15-05-1993
		DE 3880664 A	03-06-1993
		EP 0332686 A	20-09-1989
		WO 8902869 A	06-04-1989
		JP 2501383 T	17-05-1990

BEST AVAILABLE COPY